

УДК 621.382.002

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

А.А. ДЕШКОВСКАЯ<sup>1</sup>, Л.М. ЛЫНЬКОВ<sup>1</sup>, А.В. НАГИБАРОВ<sup>2</sup>, М.Т. ФАМ<sup>3</sup>, Э. РИХТЕР<sup>3</sup>

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь;*

*<sup>2</sup>НПО "Хагакурэ"  
Минск, Беларусь;*

*<sup>3</sup>Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung  
Rossendorf, Deutschland*

*Поступила в редакцию 20 апреля 2003*

Приведены результаты влияния термической обработки пленкообразующих растворов на поверхности различных металлов и их сплавов на формирование диоксида циркония. Установлена возможность создания покрытий, улучшающих коррозионную устойчивость металлов и сплавов. Показано увеличение износостойкости покрытий на 30% после ионно-лучевой обработки.

*Ключевые слова:* цирконий, покрытие, износостойкость.

### Введение

Проблема создания качественных защитных покрытий актуальна не только для материалов, работающих в экстремальных условиях (агрессивные среды, высокие температуры, ударные нагрузки и т. д.). В защите от разрушений нуждается любой материал, поскольку в процессе эксплуатации неизбежно подвергается различным воздействиям (атмосферным, механическим, тепловым или радиационным).

Цель настоящей работы — формирование на поверхности металлов и сплавов тонких прозрачных термостойких покрытий, предназначенных для защиты указанных материалов от коррозии и износа, а также изучение их физико-химических свойств.

Выбор материала покрытия и способа его формирования производится не только с учетом определенных свойств, которыми должно обладать покрытие, но и с учетом условий, обеспечивающих надежность его совместной работы с защищаемой поверхностью.

К последним относятся: 1) равномерность распределения покрытия по поверхности в виде сплошного тонкого слоя; 2) непроницаемость для окружающей среды; 3) высокая адгезионная прочность контакта покрытие–подложка; 4) близость коэффициентов термического расширения покрытия и подложки.

В качестве материала для покрытия выбраны соединения типа  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ , поскольку применительно к поставленной задаче они обладают уникальным сочетанием таких ценных свойств, как высокая химическая стойкость в широком интервале температур, высокие прочность, твердость, термо- и износостойкость. В качестве способа формирования такого покрытия

выбран метод термолитиза, как наиболее простой и удовлетворяющий указанным выше условиям.

### Экспериментальная часть

В работе использовалась способность алкоголятов некоторых металлов и других металлических соединений, содержащих группировку Me–O–R (где R — органический радикал, Me — металл), образовывать при высыхании их растворов, нанесенных на подложку, прочные сплошные пленки [1]. Последующая термообработка таких пленок приводит к термической деградации входящих в их состав алкоксидов (или других соединений), в результате которой на поверхности подложки остаются только оксиды металлов [2].

Раствор для нанесения защитных покрытий содержал смесь различных веществ, полученных при синтезе органического производного циркония с добавкой концентрированного раствора  $Y(NO_3)_3$ . Одним из них является аддукт тетрахлорида циркония  $C_2H_5 - \overset{+}{O} - \underset{H}{ZrCl_4}$ ,

в котором атом кислорода обладает избытком положительного заряда. Стремясь скомпенсировать этот избыток, такие молекулы проявляют сильную реакционную способность, что приводит к резкому повышению адгезии пленки к подложке.

Объектом исследований были подложки различных металлов и сплавов (сталь 1,4301, Mg, Fe,  $Ti_6Al_4V$ ), изготовленные в виде плоскопараллельных полированных пластинок  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  толщиной 1–2 мм, а также цилиндрические образцы длиной 15 мм, диаметром 1,5 мм. Перед нанесением раствора проводилась подготовка поверхности образцов к эксперименту: обезжиривание, ультразвуковая очистка от механических примесей и других загрязнений, сушка. Раствор, разбавленный этиловым спиртом в различных пропорциях, наносился на поверхность образцов аэрозольным методом, затем для равномерного распределения раствора по поверхности образца производилось центрифугирование со скоростью 3000 об/мин. Сушка образцов осуществлялась при температуре 150–200°C. Для формирования кристаллической структуры покрытия проводился отжиг образцов при 500°C в печи с импульсным ламповым нагревом и в пламени газовой горелки.

В процессе отжига на поверхности образцов были сформированы пленки, состав которых отвечает соединению  $(ZrO_2)_x \cdot (Y_2O_3)_y$ .

Процесс нанесения пленок, сушка и отжиг повторялись от 2 до 5 раз, что приводило к постепенному наращиванию на поверхности подложки беспористого плотного покрытия, состоящего из отдельных слоев толщиной 10,0–20,0 нм. Условия формирования покрытий на различных подложках приведены в табл. 1 (1–4)

Таблица 1. Условия формирования покрытий на образцах стали 1.4301 — (1),  $Ti_6Al_4V$  — (2), Mg — (3) и Fe — (4)

	№ образца	Количество слоев	Температура отжига, °C	Время отжига, с	Вид отжига		Концентрация раствора покрытия
					Импульсн. лампов.	Газо-пламен.	
1	1	1	500	3	+		1:1
	2	1	500	5	+		1:1
	3	1	500	15	+		1:1
	4	1	500	30	+		1:1
	5	2	500	3	+		1:1
	6	3	500	3	+		1:1
	7	4	500	3	+		1:1
	8	5	500	3	+		1:1
	9	1	500	3		+	1:1

	№ образца	Количество слоев	Температура отжига, °С	Время отжига, с	Вид отжига		Концентрация раствора покрытия
					Импульсн. лампов.	Газо-пламен.	
2	1	1	500	3	+		1:1
	2	1	500	5	+		1:1
	3	1	500	10	+		1:1
	4	1	500	30	+		1:1
	5	2	500	3	+		1:1
	6	3	500	3	+		1:1
	7	4	500	3	+		1:1
	8	5	500	3	+		1:1
	9	6	500	3	+		1:1
3	1	1	500	3	+		1:1
	2	1	500	5	+		1:1
	3	1	500	10	+		1:1
	4	1	500	30	+		1:1
	5	2	500	3	+		1:1
	6	3	500	3	+		1:1
	7	4	500	3	+		1:1
	8	5	500	3	+		1:1
4	1	1	500	3		+	1:4
	2	2	500	3		+	1:4

С целью повышения защитных свойств покрытий для некоторых образцов проводилась дополнительная ионно-лучевая обработка. Образцы подвергались бомбардировке потоком заряженных ионов бора ( $E=100-200$  кэВ,  $\Phi=10^{16}-10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) [3].

### Результаты и их обсуждение

Толщина диоксида циркония на металлических подложках определялась с помощью метода резерфордского обратного рассеяния. Пористость покрытия измерялась с помощью профилометра "Dektak-800". Идентификация фаз в сформированном покрытии проводилась по рентгеновским дифрактограммам, полученным на установке ДРОН-3. Выявлено наличие моноклинной фазы  $ZrO_2$  и ее кубической модификации, что хорошо согласуется с данными работы [1].

Для образцов, подвергнутых дополнительной ионно-лучевой обработке, с целью выяснения наличия в покрытиях ионно-синтезированных соединений (диоксиборидов циркония) использовался метод ИК-спектроскопии отражения.

Топография и микрорельеф поверхности образцов с покрытием изучались с помощью атомного силового микроскопа AFM.

Исследования коррозионных свойств плоских образцов проводились методом потенциодинамической поляризации. В качестве электролита использовался 0,1 М  $H_2SO_4$  для стальных образцов, 6 М  $HCl$  для образцов Ti и 0,1 М  $Na_2SO_4$  для образцов Mg. Скорость изменения потенциала 10 мВ/с. Измерения проводились на площадках диаметром 3 мм.

Результаты измерений приведены в табл. 2. Сравнение коррозионной стойкости образцов может быть представлено следующим рядом (цифры — номера образцов, соответствующие указанным в табл. 1–3).

Сталь 1,4301: 5>3>8>2>1>6>7>4;

Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V: 3>2>1>5>8>9>6;

Mg: 1>5>8>5>4>2>3>7.

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты измерения коррозионной стойкости для образца стали 1,4301 № 9 с покрытием и без него. Несмотря на малую толщину покрытия ( $\approx 300$  Å) коррозионная стойкость этого образца значительно выше, чем без защитного покрытия (плотность коррозионного тока для образца с покрытием составляет 1,97  $\mu A/cm^2$ , в то время как для образца без покрытия 22,45  $\mu A/cm^2$ ).

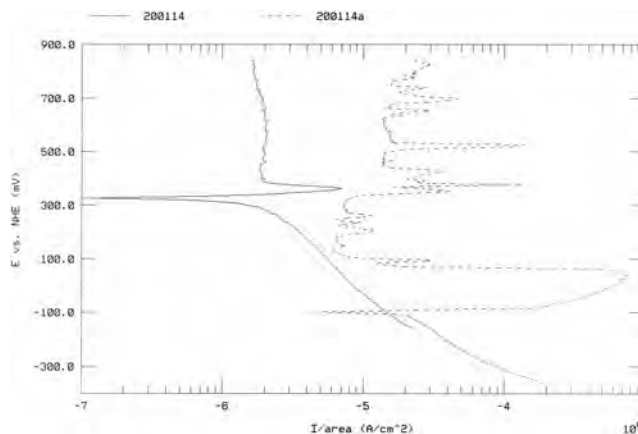


Рис. 1 Изменение скорости коррозии образцов стали 1,4301 с покрытием (сплошная линия) и без него (штриховая линия) в 0,1 М растворе  $H_2SO_4$

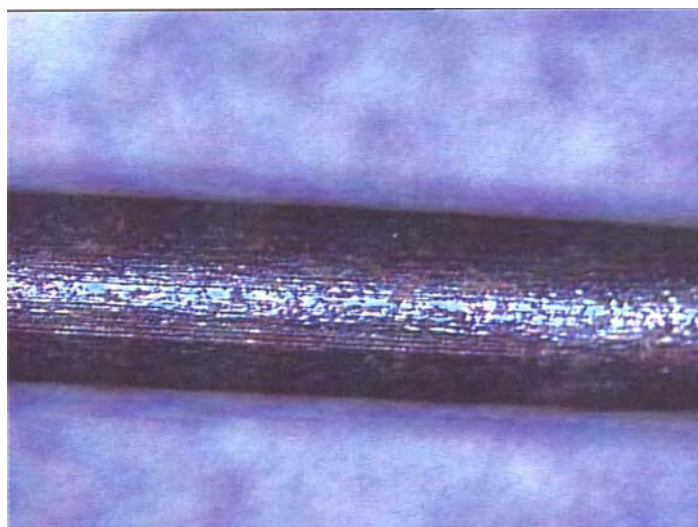
Таблица 2. Результаты измерений приведены коррозионной стойкости образцов

Коррозионный потенциал			Коррозионная плотность тока $I_{кор}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Материал	№ образца	$E_{кор}$ (мВ)	
Сталь 1,4301	1	266,5	0,082
	2	273	0,078
	3	254,4	0,066
	4	-106,3	25,3
	5	213,4	0,033
	6	375,4	0,111
	7	337	0,222
	8	212	0,068
Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V	1	217	0,044
	2	26,7	0,057
	3	219	0,003
	4	—	—
	5	127	0,075
	6	-6	1630
	8	195	0,087
	9	39	0,543
Mg	1	-1278	113,5
	2	-1381	492,0
	3	-1420	635,0
	4	-1439	635,0
	5	-1432	121,9
	6	-1341	334,6
	7	-1425	804,5
	8	-1417	153,0

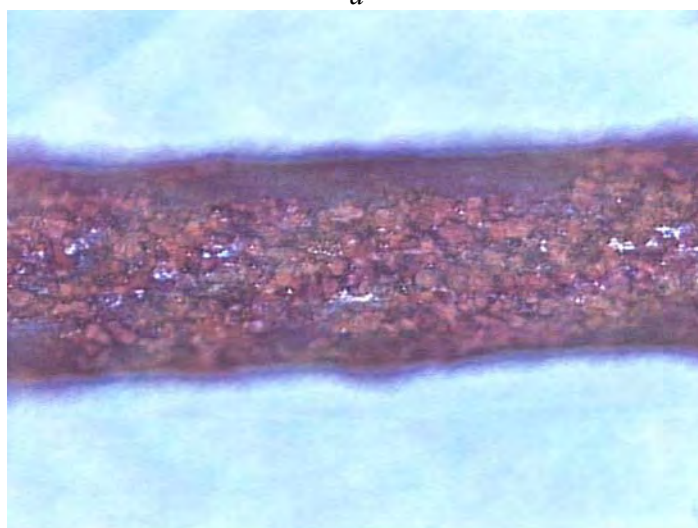
Коррозионная стойкость цилиндрических образцов из Fe определялась путем сравнения поверхности образцов с покрытиями и без них, выдержанных в концентрированном растворе NaCl в течение 7 ч.

Результаты исследования этих образцов на электронном микроскопе приведены на рис. 2. Видно, что незащищенный образец сплошь покрыт продуктами коррозии, похожими на раковины, а на образце с защитным покрытием следов коррозии не обнаружено. При этом покрытие отлично заполняет все дефекты подложки (т. е. изломы, кратеры, царапины, трещины), как бы "залечивая" их, поскольку в противном случае именно в них в первую очередь обнаружались бы продукты коррозии. Таким образом, оставаясь невидимым, как визуально, так и

в электронном микроскопе, покрытие надежно защищает металл от агрессивной среды при толщине покрытия 30,0 нм.



*a*



*б*

Рис. 2. Изображение поверхности цилиндра из Fe с покрытием (*a*) и без него (*б*) после 7-часовой обработки в концентрированном растворе NaCl (увеличение в 36 раз)

Износостойкость образцов исследовалась методом сухого трения "игла-на-диске". Роль иглы выполнял сменный шарик из карбида вольфрама ( $\varnothing$  3 мм), совершающий возвратно-поступательное движение на поверхности образца со скоростью 0,02 м/с. В результате абразивного воздействия на поверхности образца оставались следы в виде канавки. Мерой износа служило количество материала, ушедшего в "стружку" (или объемные потери), а также параметры канавки, остающейся на поверхности образца после воздействия абразива (глубина, ширина, длина). Измерения этих параметров проводились на установке "Dektak-8000". В качестве примера в табл. 3 приведены результаты исследований для образца стали 1,4301 № 9. Дополнительная ионно-лучевая обработка стали усиливает повышение износостойкости по сравнению с данными, указанными в табл. 3, примерно на 30 %. Причиной этого является образование диоксиборида циркония в результате ионно-лучевого синтеза. Об этом свидетельствуют данные, полученные при сравнении ИК-спектров отражения имплантированных образцов стали с покрытием и чистого диоксида циркония.

Структурные исследования покрытия, проведенные с помощью атомного силового микроскопа AFM, позволили установить наличие нанокристаллических образований на по-

верхности. Средняя величина кристаллов составляет  $950 \times 625 \times 163 \text{ нм}^3$  (рис. 4). Количество кристаллов на поверхности зависит от режима термообработки образцов, числа сформированных слоев и концентрации раствора.

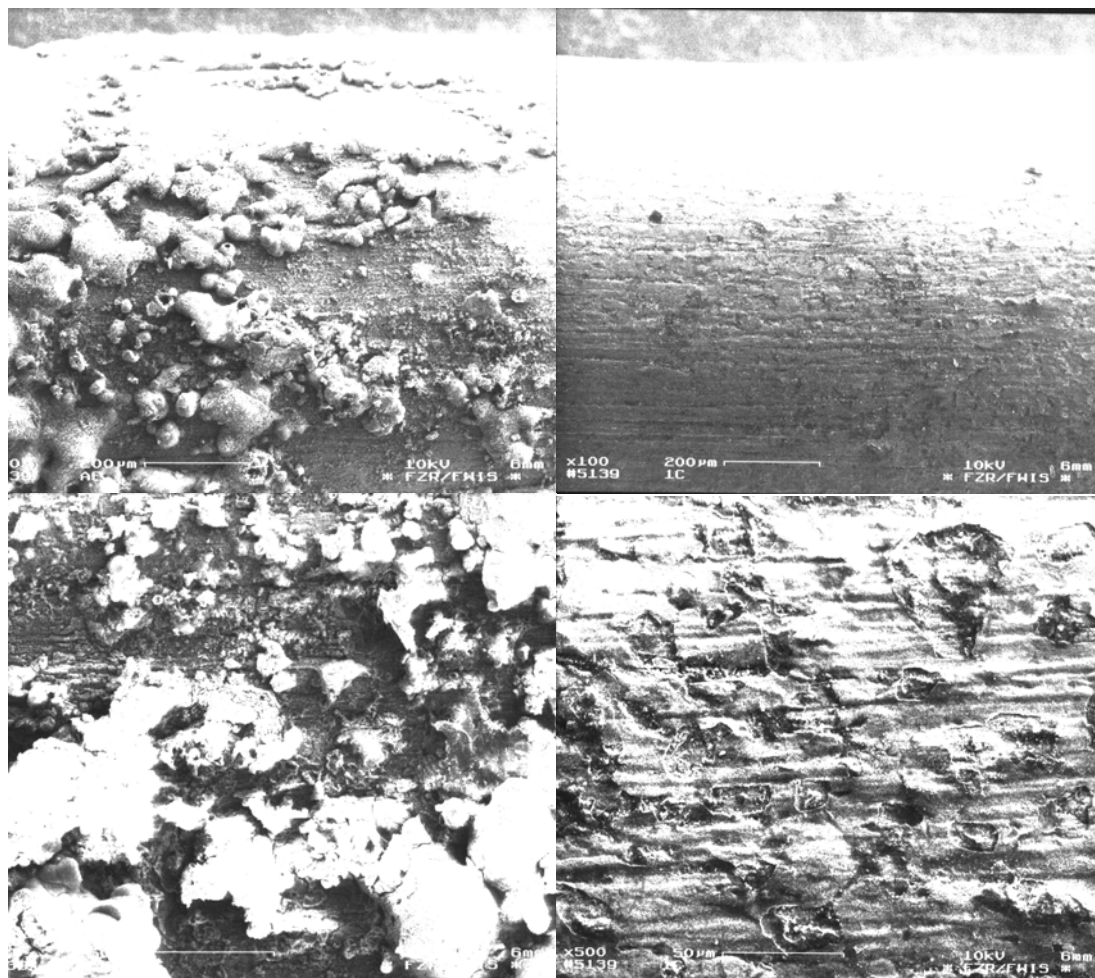


Рис. 3. Вид поверхности цилиндра из Fe после обработки в концентрированном растворе NaCl в течение 7 ч, полученный с помощью электронного микроскопа. Слева — без покрытия, справа — с покрытием (увеличение сверху — в 100 раз, внизу в — 500 раз)

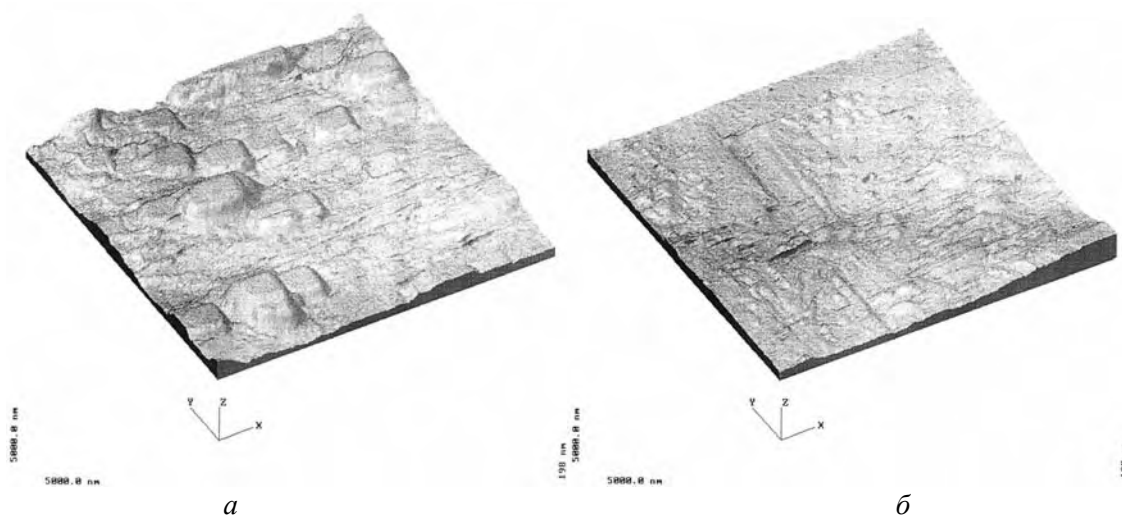


Рис. 4. AFM-изображение поверхности стали 1,4301 (№ 9) с покрытием (а) и без него (б)

Показано, что наилучшие результаты по коррозионной стойкости и износостойкости наблюдались в том случае, когда размеры кристаллов примерно одинаковые, а их распределение по поверхности равномерное. Установлено, что существует оптимальное число слоев, выше которого свойства покрытия начинают ухудшаться. На снимках АFМ при этом наблюдались разрывы пленок. Нарушения сплошности покрытия происходило также при увеличении длительности отжига (30 с) и повышении концентрации раствора. Наименьшая коррозионная стойкость наблюдалась у образцов всех типов с большим количеством аморфной фазы на поверхности.

Таблица 3. Параметры абразивного износа образцов стали 1,4301 до и после формирования защитного покрытия

Параметры канавки	Число циклов	Образец до обработки	Образец после обработки (№ 9, табл. 1)
Объемные потери, мкм <sup>3</sup>		0,26·10 <sup>5</sup>	0,09·10 <sup>5</sup>
Глубина, мкм		1,58	0,18
Ширина, мкм	25	14	41
Длина, мкм		1783	1829
Площадь, мкм <sup>2</sup>		14	5
Объемные потери, мкм <sup>3</sup>		0,55·10 <sup>5</sup>	0,12·10 <sup>5</sup>
Глубина, мкм		1,05	0,21
Ширина, мкм	50	75	61
Длина, мкм		1524	1690
Площадь, мкм <sup>2</sup>		36	7
Объемные потери, мкм <sup>3</sup>		1,44·10 <sup>5</sup>	0,23·10 <sup>5</sup>
Глубина, мкм		1,60	0,87
Ширина, мкм	100	107	39
Длина, мкм		1680	1536
Площадь, мкм <sup>2</sup>		86	15
Объемные потери, мкм <sup>3</sup>		5,67·10 <sup>5</sup>	3,75·10 <sup>5</sup>
Глубина, мкм		3,35	2,74
Ширина, мкм	600	148	174
Длина, мкм		1742	1564
Площадь, мкм <sup>2</sup>		325	240

### Заключение

Методом термолиза на поверхности металлов и сплавов (сталь, магний, железо, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V) сформированы прозрачные термостойкие покрытия, толщиной от 10,0–20,0 нм, состав которых отвечает общей формуле (ZrO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>. На поверхности исследуемых образцов выявлено наличие нанокристаллических образований, число которых зависит от концентрации исходного раствора, количества сформированных слоев и режимов термообработки. Сформированное покрытие обладает высокой адгезионной прочностью ко всем изученным материалам (сталь, Fe, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, Mg), высокой стойкостью к абразивным воздействиям и высокой коррозионной стойкостью. Обнаружена корреляция между коррозионными свойствами покрытия и его нанокристаллической структурой (важную роль играет характер распределения кристаллов по поверхности, их концентрация и размеры). Увеличение содержания аморфной фазы приводит к снижению коррозионной стойкости покрытий. Дополнительная ионно-лучевая обработка покрытий улучшает их защитные свойства за счет образования диоксиборида циркония в результате ионно-лучевого синтеза на границе подложка–покрытие.

## RESEARCH OF COATINGS CONTAINING ZIRCONIUM PROPERTIES ON METAL SUBSTRATES

A.A. DESHKOVSKAYA, L.M. LYNKOV, A.V. NAGIBAROV, M.T. PHAM, E. RICHTER

### Abstract

The results of the thermal treatment of film-forming solutions at the surface of different metals and their alloys for forming of dioxide zirconium are obtained. The possibility to form coatings that can improve corrosion-resistance of metals and their alloys is shown. Improving of wear resistance to 30% by ion beam treatment can be achieved.

### Литература

1. *Лыньков Л.М., Соловьев В.В., Шишанкова Л.Н., Прищепя С.Л.* // Докл. АН Беларуси. 1993. Т. 37, № 3. С. 45–47.
2. *Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богущ В.А.* Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Под ред. Л.М. Лынькова. Мн., 2001.
3. *Deshkovskaya A., Yanishevskii V., Gritsai S. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Research. 1993. В 80/81. P. 1230-1232.